

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-265262

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/46
H01L 41/187

(21)Application number : 2001-064206

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 08.03.2001

(72)Inventor : HORINO KENJI
FURUKAWA MASAHIRO
ITSUKIDA YOSHIKO

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a piezoelectric ceramic in which the piezoelectric characteristics is improved.

SOLUTION: The piezoelectric characteristics is improved by containing $x(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 + y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 + z\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$. The composition may or maynot form a solid solution.completely. The composition ratio of (x), (y) and (z) has preferably a value in a zone formed by connecting each point of $A(x, y, z)=(0.9, 0.1, 0)$, $B(x, y, z)=(0, 1, 0)$ and $C(x, y, z)=(0, 0.775, 0.225)$ in a triangle figure, with proviso that, there is a relation of $x+y+z=1$ with $z \neq 0$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-265262

(P2002-265262A)

(43)公開日 平成14年9月18日(2002.9.18)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル(参考)

C 0 4 B 35/46

C 0 4 B 35/46

J 4 G 0 3 1

H 0 1 L 41/187

H 0 1 L 41/18

1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-64206(P2001-64206)

(22)出願日 平成13年3月8日(2001.3.8)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 堀野 賢治

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 古川 正仁

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 100109656

弁理士 三反崎 泰司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電磁器

(57)【要約】

【課題】 圧電特性を向上させることができる圧電磁器を提供する。

【解決手段】 $x(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 + y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 + z\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ を含むことにより圧電特性が向上されるようになっている。これらは完全に固溶していてもよく、していなくてもよい。組成比 x 、 y および z は、これらを頂点とした三角図において、 $A(x, y, z) = (0.9, 0.1, 0)$ 、 $B(x, y, z) = (0, 1, 0)$ 、および $C(x, y, z) = (0, 0.775, 0.225)$ の各点を結んだ範囲内の値であることが好ましい。但し、 $x + y + z = 1$ であり、 $z = 0$ は除く。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン酸カリウムビスマスと、ニッケル・チタン酸ビスマスとを含むことを特徴とする圧電磁器。

【請求項2】 更に、チタン酸ナトリウムビスマスを含むことを特徴とする請求項1記載の圧電磁器。

【請求項3】 チタン酸カリウムビスマスと、ニッケル・チタン酸ビスマスとを含む固溶体を含有することを特徴とする圧電磁器。

【請求項4】 前記固溶体は、更に、チタン酸ナトリウムビスマスを含むことを特徴とする請求項3記載の圧電磁器。

【請求項5】 チタン酸カリウムビスマスとニッケル・チタン酸ビスマスとのモル比による組成比は、チタン酸カリウムビスマスが1未満0.775以上に対して、ニッケル・チタン酸ビスマスが0よりも大きく0.225以下の範囲内の値であることを特徴とする請求項1または請求項3に記載の圧電磁器。

【請求項6】 チタン酸ナトリウムビスマスと、チタン酸カリウムビスマスと、ニッケル・チタン酸ビスマスとのモル比による組成比は、それらを頂点とした三角図において、チタン酸ナトリウムビスマスをx、チタン酸カリウムビスマスをy、ニッケル・チタン酸ビスマスをzとすると、数1に示したA、BおよびCの各点を結んだ範囲内の値(z=0を除く)であることを特徴とする請求項2または請求項4に記載の圧電磁器。

【数1】 $A(x, y, z) = (0.9, 0.1, 0)$ 、
 $B(x, y, z) = (0, 1, 0)$ 、
 $C(x, y, z) = (0, 0.775, 0.225)$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクチュエータ、センサーまたはレゾネータなどの分野において広く利用される圧電磁器に関する。

【0002】

【従来の技術】圧電材料は、外部から電界が印加されることにより歪みを生ずる（電気エネルギーの機械エネルギーへの変換）効果と、外部から応力を受けることにより表面に電荷が発生する（機械エネルギーの電気エネルギーへの変換）効果とを有するものであり、近年、各種分野で幅広く利用されている。例えば、チタン酸ジルコン酸鉛（ $Pb(Zr, Ti)O_3$ ；PZT）などの圧電材料は、印加電圧に対して 1×10^{-10} m/Vのオーダーでほぼ比例した歪みを生ずることから、微少な位置調整などに優れており、光学系の微調整などにも利用されている。また、それとは逆に、圧電材料は加えられた応力あるいはそれによる自身の変形量に比例した大きさの電荷が発生することから、微少な力や変形を読み取るためのセンサーとしても利用されている。更に、圧電材料は優れた応答性を有することから、交流電界を印加

することで、圧電材料自身あるいは圧電材料と接合関係にある弾性体を励振して共振を起こさせることも可能であり、圧電トランス、超音波モータなどとしても利用されている。

【0003】現在実用化されている圧電材料の大部分は、 $PbZrO_3$ （PZ）- $PbTiO_3$ （PT）からなる固溶体系（PZT系）である。その理由は、菱面晶系のPZと正方晶系のPTの結晶学的な相境界（M. P. B.）付近の組成を用いることで、優れた圧電特性を得ることができるからである。このPZT系圧電材料には、様々な副成分あるいは添加物を加えることにより、多種多様なニーズに応えるものが幅広く開発されている。例えば、機械的品質係数（ Q_m ）が小さいかわりに圧電定数（ d ）が大きく、直流的な使い方で大きな変位量が求められる位置調整用のアクチュエータなどに用いられるものから、圧電定数（ d ）が小さいかわりに機械的品質係数（ Q_m ）が大きく、超音波モータなどの超音波発生素子のような交流的な使い方をする用途に向いているものまで様々なものがある。

【0004】また、PZT系以外にも圧電材料として実用化されているものはあるが、それもマグネシウム酸ニオブ酸鉛（ $Pb(Mg, Nb)O_3$ ；PMN）などの鉛系ペロブスカイト組成を主成分とする固溶体がほとんどである。

【0005】ところが、これらの鉛系圧電材料は、主成分として低温でも揮発性の極めて高い酸化鉛（ PbO ）を60～70質量%程度と多量に含んでいる。例えば、PZTまたはPMNでは、質量比で約2/3が酸化鉛である。よって、これらの圧電材料を製造する際には、磁器であれば焼成工程、単結晶品であれば熔融工程などの熱処理工程において、工業レベルで極めて多量の酸化鉛が大気中に揮発し拡散してしまう。また、製造段階で放出される酸化鉛については回収することも可能であるが、工業製品として市場に出された圧電製品に含有される酸化鉛については現状では回収が難しく、これらが広く環境中に放出されると、酸性雨による鉛の溶出などが心配される。従って、今後圧電磁器および単結晶の応用分野が広がり、使用量が増大すると、無鉛化の問題が極めて重要な課題となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】鉛を全く含有しない圧電材料としては、例えばチタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ ）あるいはビスマス層状強誘電体などが知られている。しかし、チタン酸バリウムはキュリー点が 120°C と低く、その温度以上では圧電性が消失してしまうので、はんだによる接合または車載用などの用途を考えると実用的でない。一方、ビスマス層状強誘電体は、通常 400°C 以上のキュリー点を有しており、熱的安定性に優れているが、結晶異方性が大きいので、ホットフォーミングなどで自発分極を配向させる必要があり、生産性

の点で問題がある。また、完全に鉛の含有をなくすと、大きな圧電性を得ることが難しい。

【0007】更に、最近では、新たな材料として、チタン酸ビスマスナトリウム系の材料について研究が進められている。例えば、特公平4-60073号公報、特開平11-180769号公報には、チタン酸ビスマスナトリウムとチタン酸バリウムとを含む材料が開示されており、特開平11-171643号公報にはチタン酸ビスマスナトリウムとチタン酸ビスマスカリウムとを含む材料が開示されている。しかし、これらチタン酸ビスマスナトリウム系の材料では、鉛系圧電材料に比べると未だ十分といえる圧電特性が得られておらず、圧電特性の向上が求められていた。

【0008】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、優れた圧電特性を示し、低公害化、対環境性および生態学的見地からも優れた圧電磁器を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明による圧電磁器は、チタン酸カリウムビスマスと、ニッケル・チタン酸ビスマスとを含むものである。

【0010】本発明による他の圧電磁器は、チタン酸カリウムビスマスと、ニッケル・チタン酸ビスマスとを含む固溶体を含有するものである。

【0011】本発明によるこれらの圧電磁器では、ニッケル・チタン酸ビスマスを含むことにより、圧電特性の向上が図られる。なお、これらの圧電磁器は、更に、チタン酸ナトリウムビスマスを含んでいてもよい。

【0012】また、これら酸化物のモル比による組成比は、チタン酸カリウムビスマスが1未満0.775以上に対して、ニッケル・チタン酸ビスマスが0よりも大きく0.225以下の範囲内の値、または、チタン酸ナトリウムビスマスをx、チタン酸カリウムビスマスをy、ニッケル・チタン酸ビスマスをzとした三角図において、 $A(x, y, z) = (0.9, 0.1, 0)$ 、 $B(x, y, z) = (0, 1, 0)$ および $C(x, y, z) = (0, 0.775, 0.225)$ の各点を結んだ範囲内の値 ($z=0$ を除く) であることが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0014】本発明の一実施の形態に係る圧電磁器は、チタン酸カリウムビスマスと、ニッケル・チタン酸ビスマスとを含んでいる。または、チタン酸カリウムビスマスと、ニッケル・チタン酸ビスマスとを含む固溶体を含有している。すなわち、チタン酸カリウムビスマスとニッケル・チタン酸ビスマスとを含んでおり、それらは固溶していてもよく、完全に固溶していてもよい。また、チタン酸ナトリウムビスマスを更に含んでいてもよく、チタン酸ナトリウムビスマスはチタン酸カリウムビ

スマスおよびニッケル・チタン酸ビスマスと固溶していてもよく、完全に固溶していてもよい。

【0015】これにより、この圧電磁器では、少なくとも一部において結晶学的な相境界 (M. P. B.) が形成され、圧電特性が向上するようになっている。具体的には、1成分系あるいは2成分系に比べて誘電率、電気機械結合係数あるいは圧電定数などの圧電特性が向上するようになっている。

【0016】チタン酸ナトリウムビスマスは、菱面晶系 (Rhombohedral) ペロブスカイト構造を有しており、ナトリウムおよびビスマスはペロブスカイト構造のAサイトに位置し、チタンはペロブスカイト構造のBサイトに位置している。その組成は例えば化1により表される。

【0017】

【化1】 $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5})_s \text{TiO}_3$

式中、sは化学量論組成であれば1であるが、化学量論組成からずれていてもよく、1以下であれば焼結性を高めることができると共により高い圧電特性を得ることができるので好ましい。ナトリウムとビスマスとの組成、および酸素の組成は化学量論組成から求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

【0018】チタン酸カリウムビスマスは、正方晶系 (Tetragonal) ペロブスカイト構造を有しており、カリウムおよびビスマスはペロブスカイト構造のAサイトに位置し、チタンはペロブスカイト構造のBサイトに位置している。その組成は例えば化2により表される。

【0019】

【化2】 $(\text{K}_{0.5} \text{Bi}_{0.5})_t \text{TiO}_3$

式中、tは化学量論組成であれば1であるが、化学量論組成からずれていてもよい。カリウムとビスマスとの組成、および酸素の組成は化学量論組成から求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

【0020】ニッケル・チタン酸ビスマスは、ペロブスカイト構造を有する化合物に固溶する形で存在し、その組成は例えば化3により表される。

【0021】

【化3】 $\text{Bi}_u (\text{Ni}_{0.5} \text{Ti}_{0.5}) \text{O}_3$

式中、uは化学量論組成であれば1であるが、化学量論組成からずれていてもよい。ナトリウムとチタンとの組成、および酸素の組成は化学量論組成から求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

【0022】これらチタン酸ナトリウムビスマスとチタン酸カリウムビスマスとニッケル・チタン酸ビスマスとのモル比による組成比は、図1に示したように、それらを頂点とした三角図100において、チタン酸ナトリウムビスマスをx、チタン酸カリウムビスマスをy、ニッケル・チタン酸ビスマスをzとすると、数2に示したA、BおよびCの各点を結んだ $z=0$ を除く範囲内の値であることが好ましい。但し、 $x+y+z=1$ であり、A、BおよびCの各点を結んだ線上は $z=0$ を除き範囲

内に含まれる。図1では、A、BおよびCの各点を結んだ範囲内を左下斜線で示してあり、範囲内に含まれない $z=0$ の部分は破線で示してある。なお、ここで言う組成比というのは、固溶しているものも固溶していないものも含めた圧電磁器全体における値である。

【0023】

【数2】 $A(x, y, z) = (0.9, 0.1, 0)$

$B(x, y, z) = (0, 1, 0)$

$C(x, y, z) = (0, 0.775, 0.225)$

【0024】これは、チタン酸カリウムビスマスの含有量が少なくなりすぎると、またはニッケル・チタン酸ビスマスの含有量が多くなりすぎると、圧電特性が低下してしまうからである。

【0025】また、これらチタン酸ナトリウムビスマスとチタン酸カリウムビスマスとニッケル・チタン酸ビスマスとのモル比による組成比は、図1に示したように、数3に示したD、E、FおよびGの各点を結んだ範囲内の値であればより好ましい。但し、 $x+y+z=1$ であり、D、E、FおよびGの各点を結んだ線上は範囲内に含まれる。図1では、この範囲内を右下斜線で示してある。

【0026】

【数3】

$D(x, y, z) = (0.582, 0.388, 0.030)$

$E(x, y, z) = (0.380, 0.570, 0.050)$

$F(x, y, z) = (0.360, 0.540, 0.100)$

$G(x, y, z) = (0.558, 0.372, 0.070)$

【0027】この範囲内において更に優れた圧電特性を得ることができるからである。すなわち、少なくともチタン酸カリウムビスマスとニッケル・チタン酸ビスマスとを含み、更に、チタン酸ナトリウムビスマスを含むようにすればより好ましい。

【0028】なお、この圧電磁器は鉛(Pb)を含んでもよいが、その含有量は1質量%以下であることが好ましく、鉛を全く含んでいなければより好ましい。焼成時における鉛の揮発、および圧電部品として市場に流通し廃棄された後における環境中への鉛の放出を最小限に抑制することができ、低公害化、対環境性および生態学的見地から好ましいからである。また、この圧電磁器の結晶粒の平均粒径は例えば $0.5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ である。

【0029】このような構成を有する圧電磁器は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0030】まず、出発原料として、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、炭酸カリウム(K_2CO_3)、酸化ニッケル(NiO)および酸化チタン(TiO_2)などの粉末を必要に応じて用意し、 100°C 以上で十分に乾燥させたのち、目的とする組成に応じて秤量する。なお、出発原料には、酸化物に代えて炭酸塩あるいはシュウ酸塩のように焼成により酸

化物となるものを用いてもよく、炭酸塩に代えて酸化物あるいは焼成により酸化物となる他のものを用いてもよい。

【0031】次いで、例えば、秤量した出発原料をボールミルなどにより有機溶媒中または水中で5時間~20時間十分に混合したのち、十分乾燥し、プレス成形して、 $750^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で1時間~3時間程度仮焼する。続いて、例えば、この仮焼物をボールミルなどにより有機溶媒中または水中で5時間~30時間粉碎したのち、再び乾燥し、バインダー水溶液を加えて造粒する。造粒したのち、例えば、この造粒粉をプレス成形してブロック状とする。

【0032】ブロック状としたのち、例えば、この成形体を $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で2時間~4時間程度熱処理してバインダーを揮発させ、 $950^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ で2時間~4時間程度本焼成する。本焼成の際の昇温速度および降温速度は、共に例えば $5^\circ\text{C}/\text{時間} \sim 300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 程度とする。本焼成ののち、得られた焼結体を必要に応じて研磨し、電極を設ける。そののち、 $25^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ のシリコンオイル中で $5\text{MV}/\text{m} \sim 10\text{MV}/\text{m}$ の電界を5分間~1時間程度印加して分極処理を行う。これにより、上述した圧電磁器が得られる。

【0033】このように本実施の形態によれば、チタン酸カリウムビスマスと、ニッケル・チタン酸ビスマスとを含むようにしたので、またはこれらを含む固溶体を含むようにしたので、誘電率、電気機械結合係数あるいは圧電定数などの圧電特性を向上させることができる。

【0034】よって、鉛を含有しないまたは鉛の含有量が少ない圧電磁器についても、利用の可能性を高めることができる。すなわち、焼成時における鉛の揮発、および圧電部品として市場に流通し廃棄された後における環境中への鉛の放出を最小限に抑制することができる低公害化、対環境性および生態学的見地から極めて優れた圧電磁器の活用を図ることができる。

【0035】特に、チタン酸ナトリウムビスマスを更に含むように、または固溶体が更にチタン酸ナトリウムビスマスを含むようにすれば、より圧電特性を向上させることができる。

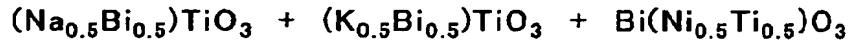
【0036】また、チタン酸ナトリウムビスマスとチタン酸カリウムビスマスとニッケル・チタン酸ビスマスとのモル比による組成比が、図1に示したように、 $A(x, y, z) = (0.9, 0.1, 0)$ 、 $B(x, y, z) = (0, 1, 0)$ および $C(x, y, z) = (0, 0.775, 0.225)$ の各点を結んだ範囲内の値($z=0$ を除く)となるようにすれば、更には、 $D(x, y, z) = (0.582, 0.388, 0.030)$ 、 $E(x, y, z) = (0.380, 0.570, 0.050)$ 、 $F(x, y, z) = (0.360, 0.540, 0.100)$ および $G(x, y, z) = (0.558, 0.372, 0.070)$ の各点を結んだ範囲内の値とな

るようにすれば、更に圧電特性を向上させることができる。

【0037】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0038】（実施例1～25）まず、チタン酸ナトリウムビスマス（ $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ）、チタン酸カリウムビスマス（ $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ）、およびニッケル・チタン酸ビスマス $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$



O_3 の出発原料として、酸化ビスマス粉末、炭酸ナトリウム粉末、炭酸カリウム粉末、酸化ニッケル粉末および酸化チタン粉末を用意し、100℃以上で十分に乾燥させたのち、それらを秤量した。出発原料の配合比は、化4に示した焼成後のモル比による組成比 x 、 y および z が表1に示したようになるように実施例1～25で変化させた。

【0039】

【化4】

【0040】

【表1】

	(NaBi)TiO ₃ の組成比 x	(KBi)TiO ₃ の組成比 y	Bi(NiTi)O ₃ の組成比 z	焼成温度 (℃)	ϵ_d	k_{31} (%)	d_{31} (pC/N)
実施例 1	0.822	0.168	0.010	1150	1169	17.4	-53.2
実施例 2	0.814	0.166	0.020	1150	1183	17.4	-53.6
実施例 3	0.800	0.160	0.040	1150	1203	—	—
実施例 4	0.796	0.199	0.005	1150	1320	15.9	-53.5
実施例 5	0.792	0.198	0.010	1150	1419	15.3	-52.6
実施例 6	0.784	0.196	0.020	1150	1452	15.0	-52.6
実施例 7	0.768	0.192	0.040	1150	1450	—	—
実施例 8	0.582	0.388	0.030	1150	1286	19.0	-58.3
実施例 9	0.570	0.380	0.050	1150	1489	19.7	-65.5
実施例 10	0.558	0.372	0.070	1150	1621	19.0	-65.8
実施例 11	0.540	0.360	0.100	1150	1618	—	—
実施例 12	0.475	0.475	0.050	1130	1167	19.5	-59.6
実施例 13	0.450	0.450	0.100	1130	1545	16.8	-56.8
実施例 14	0.425	0.425	0.150	1130	1520	—	—
実施例 15	0.380	0.570	0.050	1110	1030	19.8	-64.8
実施例 16	0.360	0.540	0.100	1110	1445	17.0	-82.5
実施例 17	0.340	0.510	0.150	1130	1544	—	—
実施例 18	0.190	0.760	0.050	1090	1156	18.0	-50.1
実施例 19	0.180	0.720	0.100	1090	1324	17.5	-51.3
実施例 20	0.170	0.680	0.150	1090	1330	15.5	-47.0
実施例 21	0.160	0.640	0.200	1090	1334	—	—
実施例 22	0	0.950	0.050	1080	1176	17.3	-53.3
実施例 23	0	0.900	0.100	1080	1323	15.6	-48.0
実施例 24	0	0.800	0.200	1080	1311	15.6	-48.0
実施例 25	0	0.750	0.250	1080	1310	—	—

【0041】次いで、秤量した出発原料をボールミルにより水中で約16時間混合したのち、十分乾燥し、プレス成形して、850℃で約2時間仮焼した。続いて、この仮焼物をボールミルにより水中で約16時間粉碎したのち、再び乾燥し、バインダーとしてポリビニールアル

コール（PVA）水溶液を加えて造粒した。そののち、この造粒粉をプレス成形してブロック状とし、600℃で約2時間熱処理してバインダーを揮発させ、表1に示した焼成温度で2時間本焼成した。本焼成の際の昇温速度および降温速度は共に200℃/時間とした。

【0042】本焼成したのち、得られた焼成体を研磨して12mm×3mm×1mmの矩形板状とし、その両面に銀ペーストを焼き付けて電極を形成した。そののち、50℃のシリコンオイル中で10MV/mの電界を15分間印加して分極処理を行った。これにより、実施例1～25の圧電磁器を得た。

【0043】得られた実施例1～25の圧電磁器について、比誘電率 ϵ_d 、電気機械結合係数 k_{31} 、および圧電定数 d_{31} を測定した。その際、比誘電率 ϵ_d の測定はLCRメータ（ヒューレットパカード社製HP4284A）により行い、電気機械結合係数 k_{31} および圧電定数 d_{31} の測定はインピーダンスアナライザ（ヒューレットパカード社製HP4194A）とデスクトップコンピ

ュータとを用いた自動測定器により共振反共振法で行った。それらの結果を表1に示す。

【0044】また、本実施例に対する比較例1～7として、化4に示したモル比による組成比 x 、 y および z が表2に示したようになるように出発原料の配合比を変化させると共に、焼成温度を表2に示したように最適温度としたことを除き、他は本実施例と同一の条件で圧電磁器を作製した。比較例1～7についても、本実施例と同様にして、比誘電率 ϵ_d 、電気機械結合係数 k_{31} および圧電定数 d_{31} を測定した。それらの結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

	(NaBi)TiO ₃ の組成比 x	(KBi)TiO ₃ の組成比 y	Bi(NiTi)O ₃ の組成比 z	焼成温度 (℃)	ϵ_d	k_{31} (%)	d_{31} (pC/N)
比較例 1	0.83	0.17	0	1150	789	20.3	-50.3
比較例 2	0.80	0.20	0	1150	1100	18.0	-51.0
比較例 3	0.60	0.40	0	1150	973	18.2	-50.9
比較例 4	0.50	0.50	0	1130	817	17.8	-44.8
比較例 5	0.40	0.60	0	1090	789	17.1	-43.8
比較例 6	0.20	0.80	0	1090	769	18.3	-44.5
比較例 7	0	1.00	0	1070	715	17.0	-42.0

【0046】なお、比較例1は実施例1～3に対する比較例、比較例2は実施例4～7に対する比較例、比較例3は実施例8～11に対する比較例、比較例4は実施例12～14に対する比較例、比較例5は実施例15～17に対する比較例、比較例6は実施例18～21に対する比較例、比較例7は実施例22～25に対する比較例にそれぞれ該当している。

【0047】表1および表2に示したように、本実施例によれば、比較例に比べて比誘電率 ϵ_d について大きな値が得られた。すなわち、チタン酸ナトリウムビスマス(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃と、チタン酸カリウムビスマス(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃と、ニッケル・チタン酸ビスマスBi(Ni_{0.5}Ti_{0.5})O₃とを含むように、あるいはそれらの固溶体を含むようにすれば、または、チタン酸カリウムビスマス(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃と、ニッケル・チタン酸ビスマスBi(Ni_{0.5}Ti_{0.5})O₃とを含むように、あるいはそれらの固溶体を含むようにすれば、圧電特性を向上できることが分かった。

【0048】また、実施例1、2、実施例4～6、実施例8～10、実施例12、13、実施例15、16、実施例18～20および実施例22～24によれば、比較例に比べて圧電定数 d_{31} についても優れた値が得られた。すなわち、図2および図3に示したように、それらの組成比が、三角図200において、A(x , y , z)

= (0.9, 0.1, 0)、B(x , y , z) = (0, 1, 0)およびC(x , y , z) = (0, 0.775, 0.225)の各点を結んだ範囲内の値($z=0$ を除く)となるようにすれば、圧電特性をより向上できることが分かった。なお、図3は図2の一部を拡大して表したものであり、図2および図3において○印を付した番号は各実施例の番号を表している。

【0049】更に、実施例8～10、12、15によれば、比較例に比べて電気機械結合係数 k_{31} についても優れた値が得られ、実施例8～10、12、15、16によれば、特に優れた圧電定数 d_{31} が得られた。すなわち、図2および図3に示したように、それらの組成比が、三角図200において、D(x , y , z) = (0.582, 0.388, 0.030)、E(x , y , z) = (0.380, 0.570, 0.050)、F(x , y , z) = (0.360, 0.540, 0.100)およびG(x , y , z) = (0.558, 0.372, 0.070)の各点を結んだ範囲内の値となるようにすれば、圧電特性を更に向上できることが分かった。

【0050】加えて、ニッケル・チタン酸ビスマスBi(Ni_{0.5}Ti_{0.5})O₃の組成比 z を大きくすると、比誘電率 ϵ_d は大きくなる傾向が見られ、組成比 z を大きくしすぎると、電気機械結合係数 k_{31} および圧電定数 d_{31} が悪化してしまう傾向も見られた。

【0051】なお、上記実施例では、チタン酸ナトリウムビスマス、チタン酸カリウムビスマス、およびニッケル

ル・チタン酸ビスマスの各酸化物の組成について一例を挙げて説明したが、上記実施の形態において説明したように、これらの酸化物が他の組成を有するように構成しても、同様の結果を得ることができる。

【0052】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、チタン酸カリウムビスマスとニッケル・チタン酸ビスマスとを含む場合、更にチタン酸ナトリウムビスマスを含む場合についてのみ説明したが、これらに加えて他の化合物を含んでもよい。

【0053】また、本発明は、チタン酸ナトリウムビスマス、チタン酸カリウムビスマスおよびニッケル・チタン酸ビスマスを構成する元素以外の元素を、不純物または他の化合物の構成元素として含んでもよい。そのような元素としては、例えば、ストロンチウム（Sr）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、バリウム（Ba）、リチウム（Li）、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）、タンタル（Ta）、ケイ素（Si）、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）および希土類元素が挙げられる。

【0054】更に、上記実施の形態では、チタン酸ナトリウムビスマス、チタン酸カリウムビスマスおよびチタン酸バリウムの結晶構造についても説明したが、上述した組成を有する酸化物を含んでいれば、またはこれらを含む固溶体を含有していれば、これらの結晶構造について論じるまでもなく、本発明に含まれる。

【0055】

【発明の効果】以上説明したように請求項1ないし請求項6のいずれか1に記載の圧電磁器によれば、チタン酸カリウムビスマスと、ニッケル・チタン酸ビスマスとを含むように、あるいはこれらを含む固溶体を含有するようにしたので、誘電率、電気機械結合係数あるいは圧電定数などの圧電特性を向上させることができる。よって、鉛を含有しないまたは鉛の含有量が少ない圧電磁器

についても、利用の可能性を高めることができる。すなわち、焼成時における鉛の揮発、および圧電部品として市場に流通し廃棄された後における環境中への鉛の放出を最小限に抑制することができる低公害化、対環境性および生態学的見地から極めて優れた圧電磁器の活用を図ることができる。

【0056】特に、請求項2、請求項4または請求項6に記載の圧電磁器によれば、更にチタン酸ナトリウムビスマスを含むようにしたので、より優れた圧電特性を得ることができる。

【0057】また、請求項5または請求項6に記載の圧電磁器によれば、それらの組成比を、チタン酸カリウムビスマスが1未満0.775以上に対して、ニッケル・チタン酸ビスマスが0よりも大きく0.225以下の範囲内の値となるようにしたので、または、チタン酸ナトリウムビスマスをx、チタン酸カリウムビスマスをy、ニッケル・チタン酸ビスマスをzとした三角図において、 $A(x, y, z) = (0.9, 0.1, 0)$ 、 $B(x, y, z) = (0, 1, 0)$ 、および $C(x, y, z) = (0, 0.775, 0.225)$ の各点を結んだ範囲内の値（z=0を除く）となるようにしたので、更に優れた圧電特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係る圧電磁器におけるチタン酸ナトリウムビスマスとチタン酸カリウムビスマスとニッケル・チタン酸ビスマスとの組成比について好ましい範囲およびより好ましい範囲を示す三角図である。

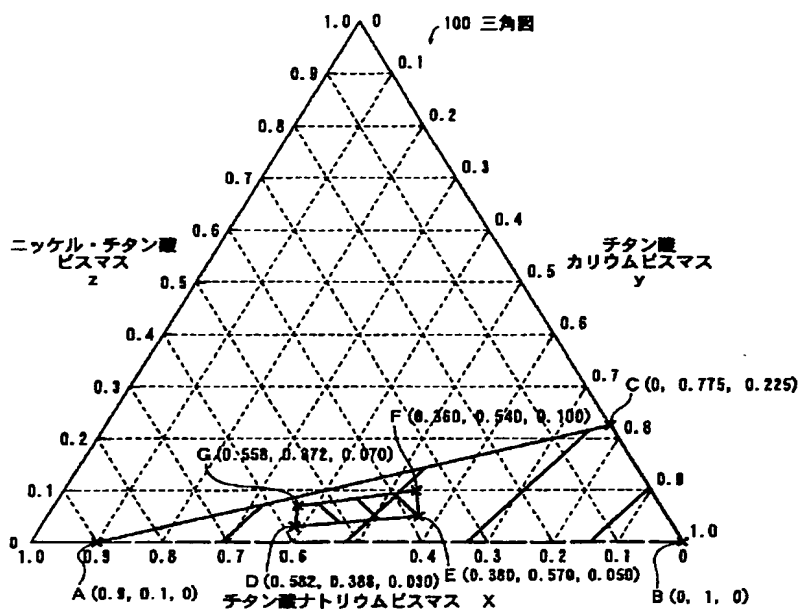
【図2】本発明の実施例に係るチタン酸ナトリウムビスマスとチタン酸カリウムビスマスとニッケル・チタン酸ビスマスとの組成比を示す三角図である。

【図3】図2に示した三角図の一部を拡大して表すものである。

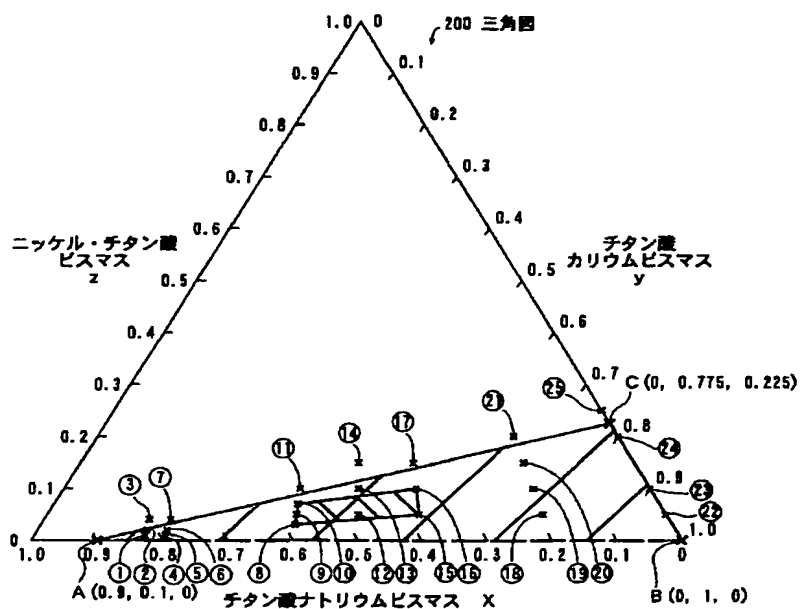
【符号の説明】

100、200…三角図。

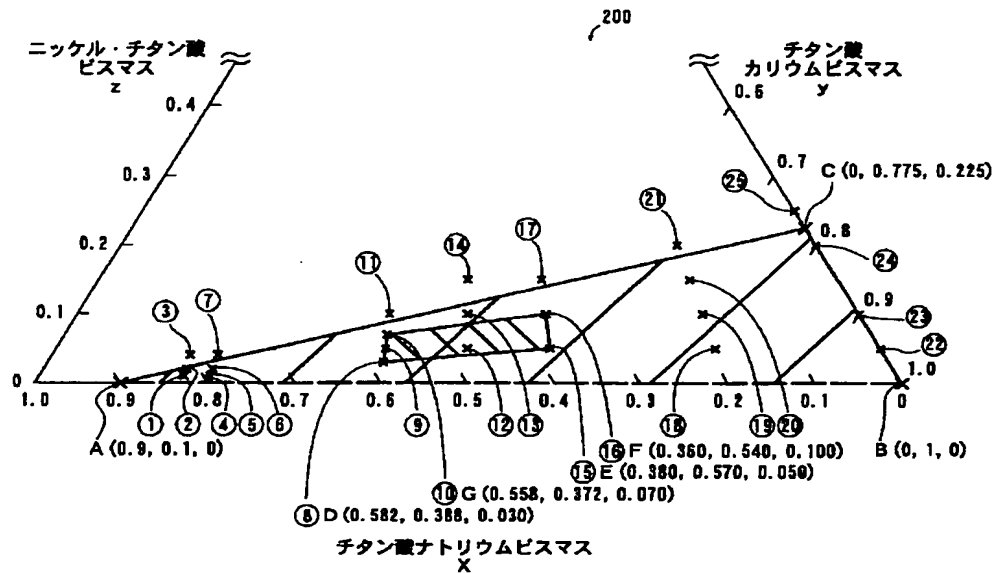
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 五木田 佳子

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
ディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA01 AA11 AA23 AA35 BA10